

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 536.424
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-555-562>

Поступило в редакцию 09.04.2018
Received 09.04.2018

Член-корреспондент **И. О. Троянчук**, **М. В. Бушинский**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Республика Беларусь*

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$

Аннотация. Исследованы структура, магнитные и магнитотранспортные свойства перовскита $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$. Показано, что образец является структурно двухфазным. Основная фаза имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку и описывается пространственной группой $I4/mmm$. Уширение рефлексов с индексами, соответствующими удвоению параметра c элементарной ячейки, указывает на отсутствие строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Наличие уширенного сверхструктурного рефлекса, наблюдаемого на малых углах на рентгенограммах при температуре меньше 400 К, обусловлено моноклинной фазой, содержание которой значительно меньше, чем тетрагональной. Спонтанная намагниченность появляется при формировании моноклинной фазы. Магнитная структура является преимущественно антиферромагнитной структурой G -типа с магнитными моментами $1,5\mu_B$ в слоях из октаэдров CoO_6 и $2\mu_B$ в анион-дефицитных $\text{CoO}_{4+\gamma}$ слоях. Электропроводность состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ имеет полупроводниковый характер. Магнитосопротивление достигает 57 % в поле 14 Тл при температуре 5 К и значительно уменьшается с ростом температуры.

Ключевые слова: магнитные материалы, фазовые превращения, обменное взаимодействие

Для цитирования: Троянчук, И. О. Структура, магнитные и магнитотранспортные свойства слоистого кобальтита $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ / И. О. Троянчук, М. В. Бушинский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 5. – С. 555–562. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-555-562>

Corresponding Member **Igor O. Troyanchuk**, **Maxim V. Bushinsky**

Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

STRUCTURE, MAGNETIC AND MAGNETIC TRANSPORT PROPERTIES OF LAYERED COBALTITE $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$

Abstract. The structure, magnetic and magnetotransport properties of perovskite $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ are studied. It is shown that the sample is structurally two-phase. The main phase has a tetragonal-distorted unit cell and is described by the spatial group $I4/mmm$. The broadening of the reflexes with indexes corresponding to a doubling of the parameter from the unit cell indicates that there is no strict translational symmetry along the c -axis. The presence of a broadened superstructural reflex observed at small angles on X-ray diffraction patterns at temperatures below 400 K is due to the monoclinic phase, whose content is much smaller than the tetragonal phase. Spontaneous magnetization appears during the formation of the monoclinic phase. The magnetic structure is predominantly an antiferromagnetic G -type structure with magnetic moments of $1.5\mu_B$ in the layers of CoO_6 octahedra and $2\mu_B$ in the anion-deficient $\text{CoO}_{4+\gamma}$ layers. The electrical conductivity of $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ has a semiconductor in character. The magnetoresistance reaches 57 % in a field of 14 T at a temperature of 5 K and decreases strongly with increasing temperature.

Keywords: magnetic materials, phase transitions, exchange interactions

For citation: Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V. Structure, magnetic and magnetic transport properties of layered cobaltite $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 5, pp. 555–562 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-555-562>

Введение. Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита вызывают интерес вследствие различных спиновых состояний иона Co^+ , наличия связи между магнитными и транспортными свойствами [1] и эффектом гигантского магнитосопротивления [2] в этих соединениях. Характер магнитных взаимодействий в кобальтитах зависит от спинового состояния ионов Co^{3+} , которые могут находиться в низкоспиновом (t_{2g}^6 , $S = 0$), промежуточном спиновом ($t_{2g}^5 e_g$, $S = 1$)

и высокоспиновом ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) состояниях. В базовом соединении LaCoO_3 ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии ниже 30 К [1]. Увеличение температуры выше 30 К ведет к увеличению намагниченности, которая достигает максимума при 110 К. При температуре выше 500 К наблюдается постепенный переход полупроводник–металл с увеличением намагниченности при повышении температуры. Эти переходы сопровождаются изменением спинового состояния ионов Co^{3+} . На поверхности кристаллитов в порошках и внутри эпитаксиальных пленок LaCoO_3 обнаружен ферромагнетизм с температурой Кюри $T_C \sim 85$ К [3].

Замещение ионов La ионами Sr в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ведет к ферромагнетизму с температурой Кюри до 305 К (SrCoO_3) [4]. Базовое соединение $\text{SrCoO}_{3-\gamma}$ в зависимости от условий синтеза и содержания кислорода может иметь различные структурные искажения: при $\gamma = 0,5$ – орторомбические, при $\gamma \approx 0,15$ – тетрагональные, а близкое к стехиометрическому по кислороду соединение характеризуется кубической элементарной ячейкой с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ [4]. Уменьшение содержания кислорода ведет к переходу из ферромагнитного состояния с температурой Кюри $T_C \approx 305$ К ($\gamma \approx 0$) к антиферромагнитному с температурой Нееля $T_N \approx 537$ К ($\gamma \approx 0,5$) [5]. В [6] было показано, что небольшое замещение ионов Sr редкоземельными ионами (порядка 5 %) может стабилизировать кубическую фазу $\text{Sr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{CoO}_{3-\gamma}$ в условиях синтеза на воздухе, тогда как кубическая фаза $\text{SrCoO}_{3-\gamma}$ получается только под высоким давлением кислорода [4]. В зависимости от содержания кислорода составы $\text{Sr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{CoO}_{3-\gamma}$ могут быть также тетрагональными ($a_p \times a_p \times 2a_p$) (a_p – параметр примитивной элементарной ячейки, пространственная группа $P4/mmm$).

Относительно недавно были получены анион-дефицитные слоистые кобальтиты $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ (приведенная формула $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{3-\gamma}$), в которых редкоземельные ионы замещают ионы стронция и могут упорядочиваться [7]. Эти соединения являются преимущественно антиферромагнитными с температурой Нееля выше комнатной [7]. Относительно небольшая ферромагнитная компонента возникает одновременно с магнитным упорядочением [7]. Кристаллическая структура слоистых кобальтитов $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ состоит из чередующихся анион-дефицитных слоев $\text{CoO}_{4+\delta}$ и слоев, состоящих из октаэдров CoO_6 , соприкасающихся вершинами [7].

Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ характеризуются высокой температурой магнитного упорядочения, которая достигает 360 К [8]. Ниже температуры магнитного упорядочения появляется спонтанная намагниченность, достигающая максимального значения вблизи комнатной температуры [8]. Кроме того, согласно [8], магнитное упорядочение сопровождается появлением сверхструктуры типа $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ и кристаллическая структура описывается моноклинной группой $A2/mn$. Показано, что магнитная структура $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5}$ является преимущественно антиферромагнитной структурой G -типа с T_N близкой к 350 К.

Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ проявляют переход первого рода антиферромагнетик–ферромагнетик [9], аналогичный тому, который наблюдается в серии слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [10]. Ферромагнитная компонента исчезает при небольшом замещении ионов Sr^{2+} ионами Ca^{2+} или ионов Co на ионы Fe [7; 11]. Происхождение ферромагнитной компоненты объясняется орбитальным упорядочением [12], ферромагнетизмом, обусловленным наличием неэквивалентных позиций ионов Co^{3+} в анион-дефицитных слоях [13], образованием ферромагнитных регулярных спиновых кластеров в обогащенных кислородом слоях CoO_6 [14] или неколлинеарной магнитной структурой в анион-дефицитных слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}$ [7; 9].

В [12] методом рентгеновской спектроскопии было проведено исследование слоистого кобальтита $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5}$, которое указало на наличие упорядочения $3d$ -орбиталей ионов кобальта ниже точки Нееля. Поэтому ферромагнитная компонента этого соединения была объяснена упорядочением $3d$ -орбиталей ионов Co^{3+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии в слоях, обогащенных ионами кислорода. Однако упорядочение $3d$ -орбиталей ионов кобальта может быть связано с анион-дефицитными слоями. В связи с наличием разных точек зрения на природу ферромагнитной компоненты в слоистых кобальтитах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ нами было проведено исследование структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств кобальтита $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ в котором содержание иттрия и кислорода является промежуточным между $\text{SrCoO}_{2,5}$ и $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$.

Материалы и методы исследования. Поликристаллический образец состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ был получен по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные реактивы Y_2O_3 , Co_3O_4 и SrCO_3 высокой чистоты были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы RETSCH PM-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Перед взвешиванием оксид Y_2O_3 был предварительно отожжен при температуре 1000 °С для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный обжиг был проведен при температуре 1000 °С. Окончательный синтез проходил при температуре 1185 °С в течение 8 ч. Затем образец охлаждался в течение 12 ч до температуры 300 °С. Рентгеноструктурные исследования ($95 \text{ K} \leq T \leq 420 \text{ K}$) проводились на источнике синхротронного излучения в исследовательском центре института Пауля Шеррера (Виллиген, Швейцария). Нейтронографические исследования в интервале температур 10–420 К были выполнены на дифрактометре высокого разрешения D2B в институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция). Уточнение кристаллической и магнитной структур выполнено по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf [15]. Магнитные и магнитотранспортные измерения были проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с использованием индиевых контактов, нанесенных с помощью ультразвука.

Результаты и их обсуждение. Рентгеноструктурные исследования состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ были проведены в температурном диапазоне 95–420 К. На рис. 1 показана рентгенограмма, полученная при температуре 100 К, а также результат ее обработки в программе Fullprof в двухфазной структурной модели. Основная структурная фаза $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ рассчитана в тетрагональной пространственной группе $I4/mmm$ с элементарной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (a_p – параметр примитивной кубической ячейки). Фазовых переходов для этой фазы в исследуемом температурном интервале не наблюдалось. На рентгенограммах (95–420 К) обнаружено сильное уширение рефлексов с индексами 103, 202, 206 и т. д., связанное с удвоением параметра элементарной ячейки вдоль оси c (вставка на рис. 1). Такое уширение рефлексов, вероятнее всего, обусловлено отсутствием строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Кроме того, на рентгенограммах в области малых углов (4 – $4,5^\circ$) наблюдается сильно уширенный сверхструктурный рефлекс, который присутствовал вплоть до температуры 400 К (вставка на рис. 1). Наличие данного сверхструктурного рефлекса, скорее всего, связано с существованием моноклинно искаженной фазы, так как он описывается в рамках сверхструктуры, присущей пространственной группе $A2/m$.

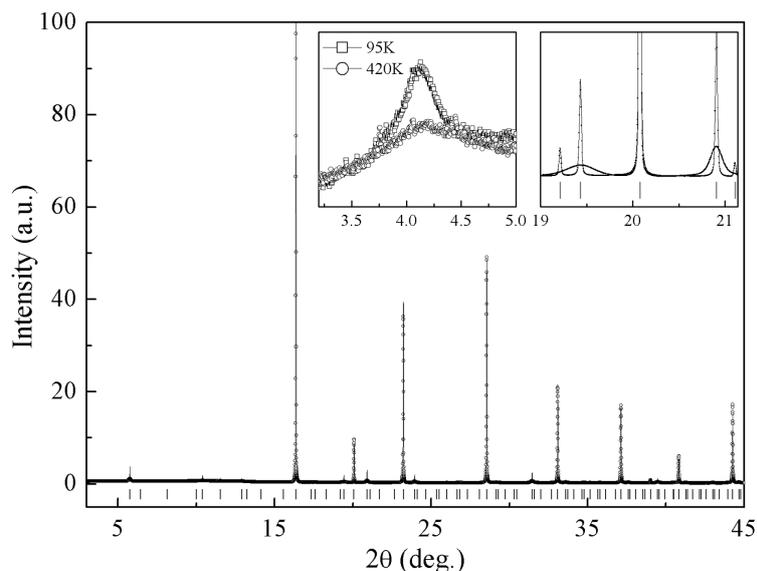


Рис. 1. Рентгенограмма состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$, полученная при температуре 100 К. Экспериментальные данные изображены кружками, рассчитанные – сплошной линией. Внизу показана разность между измеренными и рассчитанными данными
 Fig. 1. X-ray diffraction patterns recorded at 100 K for $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{3-\gamma}$. The points and line refer to observed and calculated profiles. The bottom line represents their difference

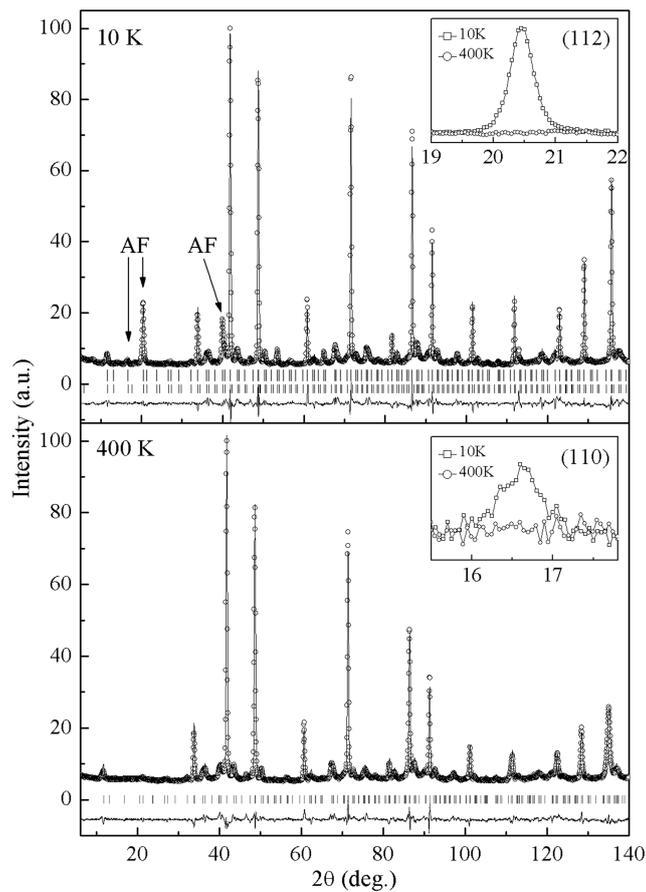


Рис. 2. Профили нейтронограмм образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$, полученные при температурах 10 и 400 К

Fig. 2. Neutron powder diffraction patterns recorded at 10 and 400 K for $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$

Нейтронографические исследования проведены при температуре 10, 260 и 400 К. На рис. 2 показаны результаты расчета кристаллической и магнитной структур основной фазы состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ при 10 и 400 К, который был проведен в рамках пространственной группы $I4/mmm$ и ячейки типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Согласно полученным данным, кристаллическая структура состоит из чередующихся вдоль оси c слоев из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоев $\text{CoO}_{4+\gamma}$, что ранее было показано для других слоистых кобальтитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\gamma}$ [7]. При 400 К моноклинно искаженная фаза отсутствует.

Уточненное из нейтронографических данных содержание кислорода в образце близко к 2,63, это означает, что ион кобальта находится в трехвалентном состоянии. Анализ нейтронографических данных, полученных при температуре 10 К, показал, что основной магнитный вклад присутствует в рефлексах 110, 112, 202, 211, где индексы относятся к ячейке типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (рис. 2). Из этого следует, что базовая магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа с магнитной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ с двумя различными магнитными позициями в слоях из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоях. Возрастание интенсивности рефлекса ПО при понижении температуры указывает на различную величину магнитных моментов ионов Co в слоях из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}$. Уточнение магнитной структуры в модели, когда направления магнитных моментов совпадают с кристаллоструктурной осью c , позволяет более точно описать вклад во все магнитные рефлексы по сравнению с моделью, в которой магнитные моменты обеих подрешеток направлены коллинеарно вдоль кристаллоструктурных осей a или b . Магнитные моменты в анион-дефицитных слоях и в слоях из октаэдров CoO_6 при температуре 10 К равны $2\mu_B$ и $1,5\mu_B$ соответственно. При температуре 400 К магнитный вклад не выявлен. Основные расчетные кристаллоструктурные и магнитные параметры приведены в таблице.

Параметры кристаллической и магнитной структур состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$, уточненные по методу Ритвельда
Parameters of the crystalline and magnetic structures of the $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ composition specified by the Rietveld method

Параметр Parameter	Температура, К Temperature, K		
	10	260	400
$a, b, \text{Å}$	7,6907(3)	7,7017	7,7022
$c, \text{Å}$	15,3830(1)	15,4126	15,4394
$V, \text{Å}^3$	909,86(14)	914,174	915,926
Sr1/Y1	0,0,z		
z	0,86471	0,86432	0,86571
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,45(34)	1,87(50)	2,27(03)
Sr_2/Y_2	0,0,5,z		
z	0,86844	0,86772	0,86673
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,13(10)	1,37(94)	1,79(56)
Sr_3/Y_3	0,0,z		
z	0,37409	0,37438	0,375
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,27(84)	0,64(27)	0,75(6)
Co_1	$x,y,0$		
x	0,24172	0,24154	0,24439
y	0,24172	0,24154	0,24439
Магнитный момент μ_z, μ_B	1,517	1,199	
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,63(33)	0,89(61)	1,02(38)
Co_2	0,25,0,75,0,25		
Магнитный момент μ_z, μ_B	1,964	1,534	
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,29(61)	0,68(32)	1,37(02)
O_1	$0,y,z$		
y	0,2481	0,24817	0,24883
z	0,2545	0,25471	0,25428
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,22(56)	1,62(82)	1,91(94)
O_2	x,y,z		
x, y	0,23086	0,23119	0,22927
z	0,11635	0,11615	0,11599
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2,14(99)	2,50(20)	2,72(38)
O_3	$0,y,0$		
y	0,75(48)	0,75399	0,75536
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,17(01)	0,41(05)	0,16(30)
O_4	$x,0,5,0$		
x	0,21197	0,21065	0,21238
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2,78(52)	3,15(56)	3,50(41)
R_p/R_{wp} (%)	4,66/6,37	4,24/5,77	4,01/5,33
R_{Bragg} (%)	9,53	9,93	11,4
Магнитный R -фактор	13,1	11,9	
χ^2	13,5	11,1	9,5

Зависимость намагниченности от температуры состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$ показана на рис. 3 (вставка). Измерения проводились в режиме охлаждения в поле (FC) $B = 0,03$ Тл. По результатам данных магнитных измерений была грубо оценена температура Нееля, которая составляет около $T_N \approx 380$ К. С уменьшением температуры от 320 до 5 К намагниченность сначала увеличивается, достигая максимального значения 0,5 э.м.е/г при $T \approx 130$ К, а затем слегка уменьшается.

На рис. 3 показаны полевые зависимости намагниченности состава $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$. Коэрцитивная сила при гелиевой температуре составляет 0,75 Тл и с ростом температуры до 220 К, как и намагниченность, слабо меняется. Величина остаточной намагниченности составляет $\sim 0,022\mu_B$ на ион кобальта (0,65 э.м.е/г) при температуре 5 К и незначительно уменьшается до $0,017\mu_B$ на

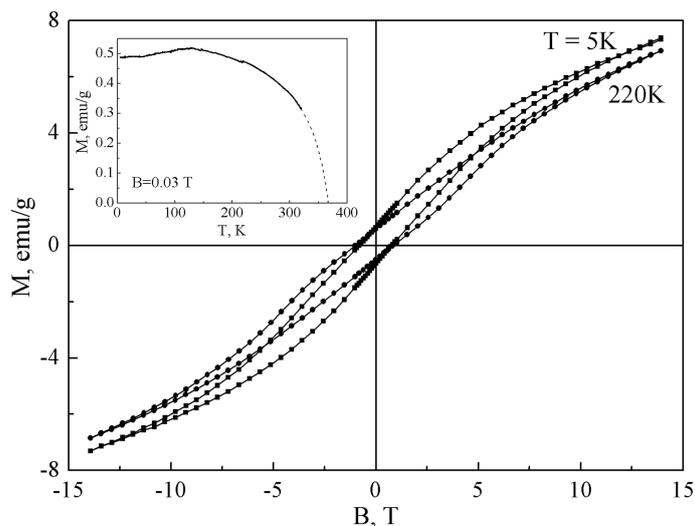


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ при температурах 5 и 220 К

Fig. 3. Field dependences of magnetization for $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ measured at temperature 5 and 220 K

ион кобальта (0,5 э.м.е/г) при температуре 220 К. Насыщения намагниченности в полях до 14 Тл не наблюдалось. Намагниченности при температурах 5 и 220 К в поле 14 Тл приблизительно равны.

Измерение электротранспортных свойств состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ показало, что зависимость электропроводности от температуры носит полупроводниковый характер (рис. 4, вставка). Величина удельного электрического сопротивления увеличивается от $\sim 0,02 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К до $\sim 20 \text{ кОм} \cdot \text{см}$ при гелиевой температуре. Аномалий на зависимости удельного электрического сопротивления от температуры не обнаружено. Отрицательный магниторезистивный эффект, определенный как $\text{MR} = (\rho(0) - \rho(H)) / \rho(0) 100 \%$, достигает 57 % при температуре 5 К в магнитном поле $B = 14 \text{ Тл}$ (рис. 4). С увеличением температуры магнитосопротивление значительно уменьшается до 1,6 % в поле 14 Тл при температуре 220 К.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллическая структура при увеличении содержания иттрия в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{2.63+\gamma}$ меняется от тетрагональной $P4/mmm$ ($a_p \times a_p \times 2a_p$) до моноклинной $A2/m$ через промежуточную тетрагональную фазу $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$), в которой нет строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Одновременное исчезновение моноклинной фазы и спонтанной намагниченности является доказательством того, что тип кристаллической структуры определяет возникновение ферромагнитной компоненты.

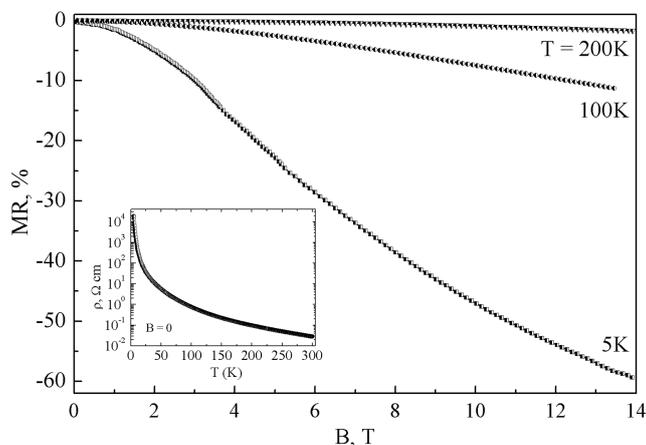


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ при температурах 5, 100 и 200 К

Fig. 4. Dependences of the magnetoresistance of the composition $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ at temperatures of 5, 100 and 200 K

Заклучение. Методом рентгеновских и нейтронографических исследований, измерения магнитных и магнитотранспортных свойств были определены свойства перовскита $\text{Sr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{CoO}_{2,63}$. Установленное содержание кислорода соответствует тому, что кобальт находится в трехвалентном состоянии. Образец является структурно двухфазным. Основная фаза описана тетрагональной пространственной группой $I4/mmm$ со сверхструктурной ячейкой $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ вследствие наличия чередующихся слоев CoO_6 и $\text{CoO}_{4+\gamma}$. Рефлексы, обусловленные удвоением параметра решетки вдоль оси c , сильно размыты, что свидетельствует об отсутствии строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Ниже температуры 400 К на передних углах рентгенограмм наблюдался сильно размытый пик, который индексируется в пространственной моноклинной группе $A2/m$ ($2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$). Наличие спонтанной намагниченности с T_C значительно выше комнатной температуры связывается с моноклинной фазой, которая появляется одновременно со спонтанной намагниченностью. Магнитная структура антиферромагнетика в основном является структурой G -типа. Величина магнитных моментов Co^{3+} в слоях CoO_6 и $\text{CoO}_{4+\delta}$ равна $1,5\mu_B$ и $2\mu_B$ соответственно. Электропроводность имеет полупроводниковый характер. Магнитосопротивление при низких температурах большое, однако его величина значительно уменьшается с повышением температуры, несмотря на слабое изменение намагниченности.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф17Д-007).

Acknowledgements. The work has been financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant Ф17Д-007).

Список использованных источников

1. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н. Б. Иванова [и др.] // УФН. – 2009. – № 179. – С. 837–960.
2. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure / A. Maignan [et al.] // J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 142. – P. 247–260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
3. Ferromagnetic order in epitaxially strained LaCoO_3 thin films / D. Fuchs [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75, N 14. – P. 144402-1–144402-5. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.144402>
4. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties / Y. Long [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, N 24. – P. 245601-1–245601-6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245601>
5. Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2,5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations / A. Muñoz [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78, N 5. – P. 054404-1–054404-8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054404>
6. Oxygen vacancy ordering and magnetism in the rare earth stabilised perovskite form of “ $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ” / M. James [et al.] // Solid State Sciences. – 2004. – Vol. 6, N 7. – P. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.03.001>
7. Магнитные превращения в системе $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ со структурой типа перовскита / И. О. Троянчук [и др.] // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135, № 3. – С. 490–497.
8. Structure-property relationship in the ordered-perovskite-related oxide $\text{Sr}_{3,12}\text{Er}_{0,88}\text{Co}_4\text{O}_{10,5}$ / S. Ishiwata [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75, N 22. – P. 220406-1–220406-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.220406>
9. Магнитный фазовый переход I рода в слоистых кобальтитах $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5+\delta}$ / И. О. Троянчук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94, № 12. – С. 930–933.
10. Phase Transitions in the $\text{Gd}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ Perovskite / I. O. Troyanchuk [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 80, N 15. – P. 3380–3383. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.3380>
11. Spin State Control of the Perovskite Rh/Co Oxides / I. Terasaki [et al.] // Materials. – 2010. – Vol. 3, N 2. – P. 786–799. <https://doi.org/10.3390/ma3020786>
12. Orbital Ordering of Intermediate-Spin State of Co^{3+} in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5}$ / H. Nakao [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 2011. – Vol. 80, N 2. – P. 023711-1–023711-4. <https://doi.org/10.1143/jpsj.80.023711>
13. Complex room-temperature ferrimagnetism induced by zigzag stripes of oxygen vacancies in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$ / D. D. Khalyavin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83, N 14. – P. 140403-1–140403-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.140403>
14. Bettis, J. L. Origin of the Room-Temperature Ferromagnetism in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 < \delta < 1.0$): Formation of Ferromagnetic Spin Bags in the Oxygen-Rich Perovskite / J. L. Bettis, H. Xiang, M.-H. Whangbo // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24, N 16. – P. 3117–3119. <https://doi.org/10.1021/cm302007q>
15. Roisnel, T. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis / T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>

References

1. Ivanova N. B., Ovchinnikov S. G., Kazak N. V., Korshunov M. M., Eremin I. M. Specific features of spin, charge, and orbital ordering in cobaltites. *Physics-Uspokhi*, 2009, vol. 52, no. 8, pp. 789–810. <https://doi.org/10.3367/ufne.0179.200908b.0837>
2. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure. *Journal Solid State Chemie*, 1999, vol. 142, pp. 247–260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>

3. Fuchs D., Pinta C., Schwarz T., Schweiss P., Nagel P., Schuppler S., Schneider R., Merz M., Roth G., Löhneysen H. Ferromagnetic order in epitaxially strained LaCoO_3 thin films. *Physical Review B*, 2007, vol. 75, no. 14, pp. 144402-1–144402-5. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.144402>
4. Long Y., Kaneko Y., Ishiwata Sh., Taguchi Y., Tokura Y. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, no. 24, pp. 245601-1–245601-6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245601>
5. Muñoz A., De la Calle C., Alonso J. A., Botta P. M., Pardo V., Baldomir D., Rivas J. Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations. *Physical Review B*, 2008, vol. 78, no. 5, pp. 054404-1–054404-8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054404>
6. James M., Cassidy D., Wilson K. F., Horvat J., Withers R. L. Oxygen vacancy ordering and magnetism in the rare earth stabilised perovskite form of “ $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ”. *Solid State Sciences*, 2004, vol. 6, no. 7, pp. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.solid-state-sciences.2003.03.001>
7. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Chobot A. N., Dobryanskiĭ V. M., Chobot G. M., Sazonov A. P. Magnetic transformations in the $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ system with a perovskite structure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, no. 3, pp. 428–434. <https://doi.org/10.1134/s1063776109030078>
8. Ishiwata S., Kobayashi W., Terasaki I., Kato K., Takata M. Structure-property relationship in the ordered-perovskite-related oxide $\text{Sr}_{3.12}\text{Er}_{0.88}\text{Co}_4\text{O}_{10.5}$. *Physical Review B*, 2007, vol. 75, no. 22, pp. 220406-1–220406-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.220406>
9. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Dobryanskiĭ V. M., Pushkarev N. V. First-order magnetic phase transition in layered $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ + δ -type cobaltites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2012, vol. 94, no. 12, pp. 849–852. <https://doi.org/10.1134/s002136401124009x>
10. Troyanchuk I. O., Kasper N. V., Khalyavin D. D., Szymczak H., Szymczak R., Baran M. Phase Transitions in the $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ Perovskite. *Physical Review Letters*, 1998, vol. 80, no. 15, pp. 3380–3383. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.3380>
11. Terasaki I., Shibusaki S., Yoshida S., Kobayashi W. Spin State Control of the Perovskite Rh/Co Oxides. *Materials*, 2010, vol. 3, no. 2, pp. 786–799. <https://doi.org/10.3390/ma3020786>
12. Nakao H., Murata T., Bizen D., Murakami Y., Ohoyama K., Yamada K., Ishiwata S., Kobayashi W., Terasaki I. Orbital Ordering of Intermediate-Spin State of Co^{3+} in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2011, vol. 80, no. 2, pp. 023711-1–023711-4. <https://doi.org/10.1143/jpsj.80.023711>
13. Khalyavin D. D., Chapon L. C., Suard E., Parker J. E., Thompson S. P., Yaremchenko A. A., Kharton V. V. Complex room-temperature ferrimagnetism induced by zigzag stripes of oxygen vacancies in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no. 14, pp. 140403-1–140403-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.140403>
14. Bettis J. L., Xiang H., Whangbo M.-H. Origin of the Room-Temperature Ferromagnetism in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 < \delta < 1.0$): Formation of Ferromagnetic Spin Bags in the Oxygen-Rich Perovskite Layers. *Chemistry of Materials*, 2012, vol. 24, no. 16, pp. 3117–3119. <https://doi.org/10.1021/cm302007q>
15. Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Materials Science Forum*, 2001, vol. 378–381, pp. 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>

Информация об авторах

Троянчук Игорь Олегович – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: troyan@physics.by.

Бушинский Максим Владиславович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bushinsky@physics.by.

Information about the authors

Troyanchuk Igor Olegovich – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: troyan@physics.by.

Bushinsky Maxim Vladislavovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bushinsky@physics.by.